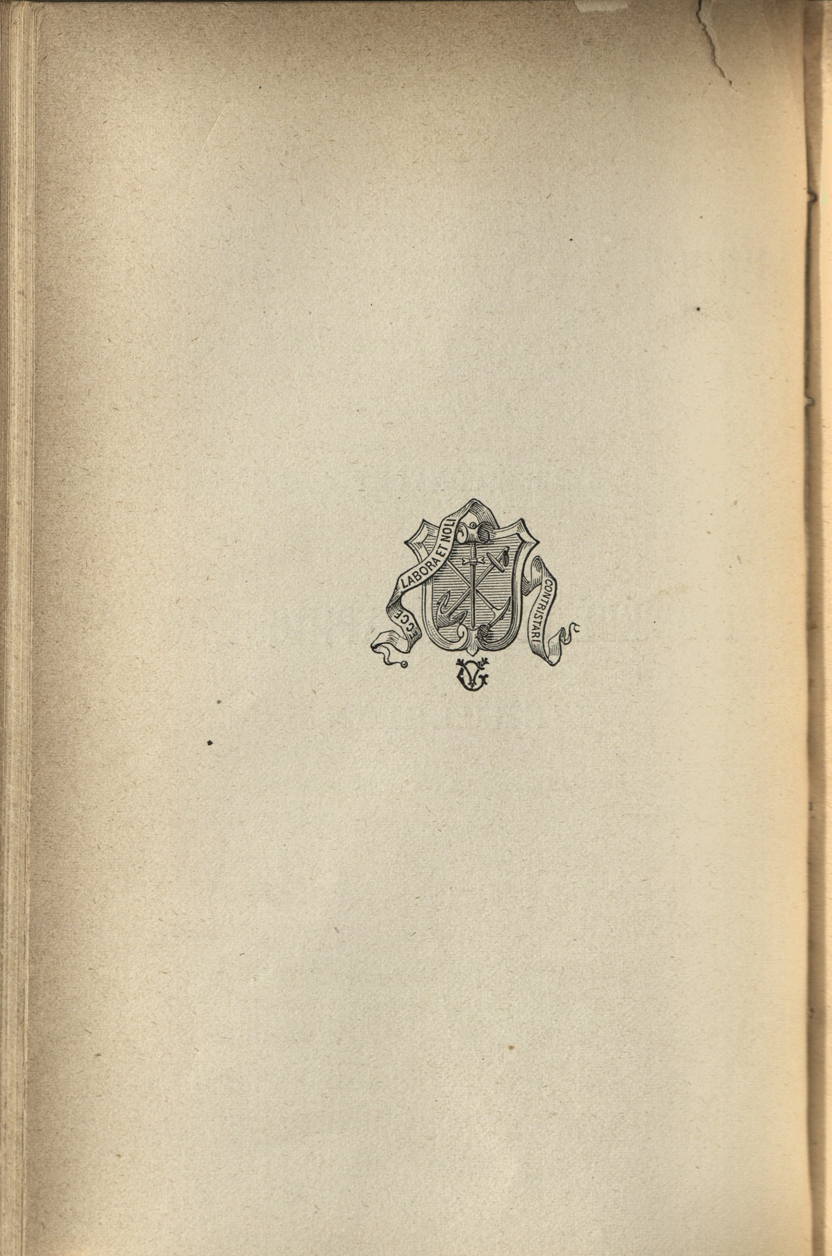
EXPOSÉ COMPLET

DU

PROCÉDÉ PHOTOGRAPHIQUE

A L'ÉMULSION


ECCE LABORA ET NOLI CONTRISTARI

EXPOSÉ COMPLET

DU

PROCÉDÉ PHOTOGRAPHIQUE

A L'ÉMULSION

DE

M. WARNECKE

LAURÉAT DU CONCOURS INTERNATIONAL POUR LE MEILLEUR
PROCÉDÉ AU COLLODION SEC RAPIDE
INSTITUÉ PAR L'ASSOCIATION BELGE DE PHOTOGRAPHIE EN 1876

PAR

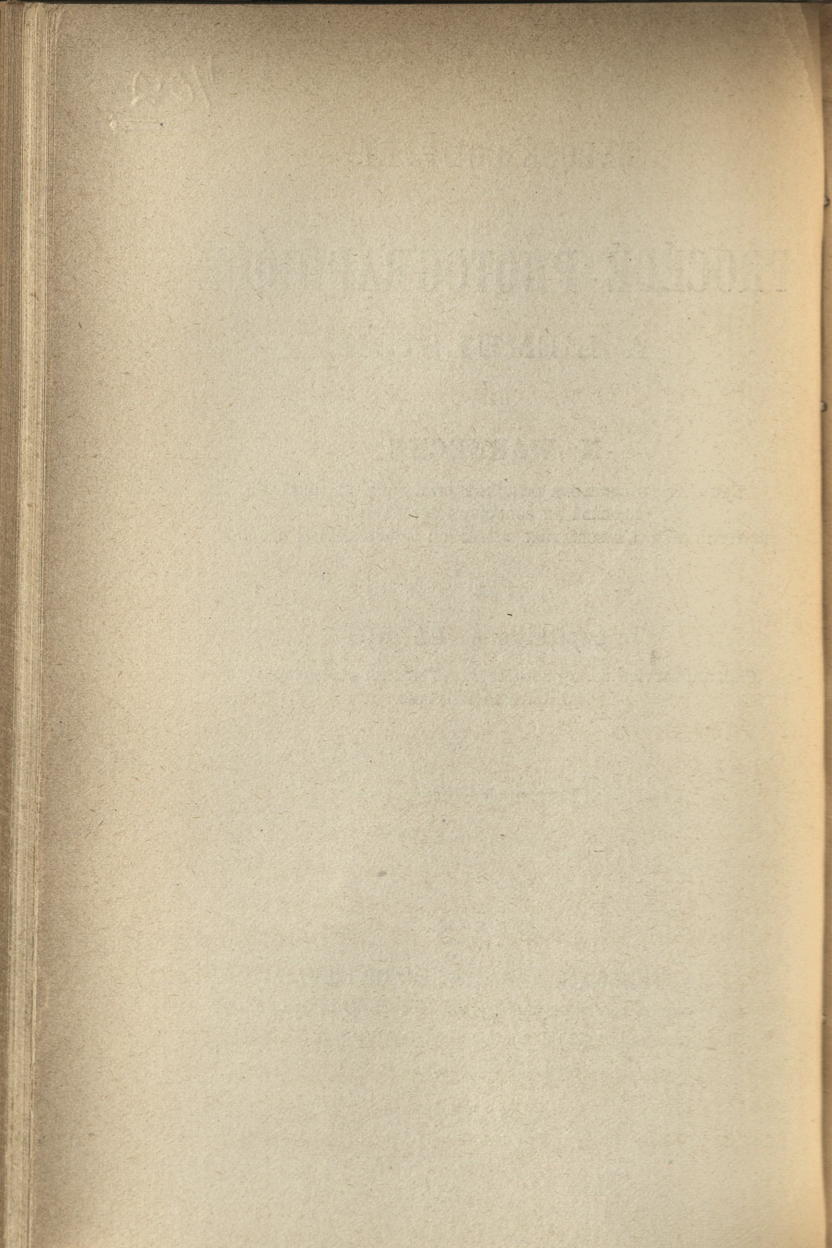
le capitaine A. HANNOT

Chef du service de la photograhie à l'Institut cartographique
militaire de Belgique

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER
Quai des Augustins, 55

1880



EXPOSÉ COMPLET

DU

PROCÉDÉ PHOTOGRAPHIQUE

A L'ÉMULSION

Généralités.

Jusqu'en ces derniers temps, la plupart des procédés secs pratiqués en photographie avaient entre eux la plus grande analogie; les noms différents de procédés au tannin, à la morphine, au café, au thé, à la gomme gallique, etc., qu'on leur donnait, provenaient uniquement de la nature de la solution dite *préservatrice*, que, dans ces procédés, on appliquait sur les plaques après la sensibilisation de la couche collodionnée. La grande variété des formules publiées, si elle montre les nombreuses tentatives faites pour arriver à une solution satisfaisante de la question, prouve, en réalité, l'insuccès des efforts accomplis et le peu de progrès de la photographie dans cette voie. Il serait difficile, en effet,

d'assigner, en toute circonstance, à l'un quelconque de ces procédés, une supériorité marquée sur ses rivaux.

Aussi longtemps qu'on conserva l'espoir de découvrir une solution préservatrice qui procurât des glaces sèches aussi sensibles que les plaques préparées au collodion humide, on persévéra dans cette recherche, et les adeptes des procédés dits au *collodion sec* furent nombreux; mais, peu à peu, les photographes cessèrent de les pratiquer, parce qu'ils trouvaient que le défaut de sensibilité des glaces sèches n'était pas compensé par assez d'avantages.

Un grand nombre de praticiens s'exagéraient, d'ailleurs, les difficultés de la préparation des glaces sèches; ils ne voyaient que des inconvénients dans leur emploi. C'est qu'en effet les opérations qu'exigeait leur préparation, quoique peu compliquées en elles-mêmes, ne laissaient pas que de causer beaucoup d'embarras. Le lavage à fond de la couche sensibilisée, avant de la recouvrir du préservateur, demande qu'on dispose d'eau en abondance; en outre, il faut un local approprié pour le séchage dans l'obscurité des plaques préparées.

Si bien qu'un procédé sec plus rapide, mais analogue au procédé au tannin, pourtant si pratique, ne le serait plus assez aujourd'hui, au gré des désirs des photographes.

Les progrès de la photographie sont, heureuse-

ment, venus justifier en partie ces exigences, et les procédés secs qui étaient en usage, complètement négligés, iront bientôt rejoindre tant d'autres procédés, aujourd'hui abandonnés, et qui ont cependant eu leur jour de succès.

Le procédé auquel on avait d'abord donné le nom de *collodion-bromure*, mais qui est plus connu aujourd'hui sous le nom de procédé à l'*émulsion*, est appelé, par sa simplicité et l'économie qu'il procure, à les remplacer tous et même à se substituer au procédé au collodion humide.

On appelle *émulsion photographique* la suspension, dans un liquide approprié, d'un sel d'argent à l'état de division extrême et sensible à l'action de la lumière.

En 1853, Gaudin disait : « Tout l'avenir de la photographie semble résider dans un collodion argentifère composant la matière impressionnable, qu'on pourra mettre en bouteille, et étendre sur du verre, du papier ou une toile cirée, etc., pour obtenir immédiatement, ou le lendemain, des épreuves positives ou négatives. »

L'idée d'introduire immédiatement dans le collodion l'iodure d'argent au lieu d'un iodure alcalin qu'il faut transformer ensuite en iodure d'argent, et en arriver ainsi à la suppression du bain d'argent sensibilisateur, était, en effet, trop simple et présentait trop d'avantages pour qu'elle ne vînt pas à l'esprit de beaucoup de personnes. On n'ob-

tint d'abord ainsi aucun résultat, parce que l'iodure d'argent ne peut se maintenir en suspension dans le collodion; introduit dans le collodion, cet iodure se précipite au fond du vase en peu d'heures.

En substituant à l'iodure d'argent le bromure de ce métal, on atteignait le but cherché, mais on hésita longtemps à employer le bromure, parce que l'on ignorait que le bromure d'argent, qu'il est impossible d'utiliser seul dans le procédé humide, à cause de son peu de sensibilité à cet état, gagne à sec un accroissement extraordinaire de sensibilité, due, en grande partie, il est vrai, au nouveau mode de développement employé.

Ce mode de développement, dit *développement alcalin*, est celui où le révélateur est l'acide pyrogallique, employé sans le secours de l'argent et rendu alcalin.

Mélangés aux acides, les acides gallique et pyrogallique perdent beaucoup de leur énergie; à peine ont-ils alors une action sur le bromure et l'iodure d'argent impressionnés par la lumière. Dans ces conditions, ils ne développent l'image qu'autant qu'ils se trouvent mélangés de nitrate d'argent libre, dont les molécules réduites lentement se portent sur les points modifiés par la lumière. Lorsque, au contraire, ces révélateurs sont mélangés à une solution alcaline, d'ammoniaque, de potasse, de soude ou de carbonates de ces alcalis, ils deviennent tellement avides d'oxygène et sont des révélateurs

si puissants, qu'ils réduisent instantanément le nitrate d'argent; et, par conséquent, si l'on voulait les utiliser, dans ces conditions, comme révélateurs d'une épreuve contenant encore quelques traces de nitrate d'argent, l'image serait complètement voilée et perdue.

Pour le développement des glaces sèches, la substitution des solutions alcalines aux révélateurs acides primitivement employés constitue un progrès considérable, puisque ce mode d'opérer permet de réduire la durée de la pose dans une proportion qui peut aller jusqu'aux neuf dixièmes, et peut s'employer avec presque toutes les préparations sèches. C'était autrefois un des secrets de nos plus habiles opérateurs; il est maintenant connu de tout le monde, et il n'est pas douteux qu'il ne soit bientôt le seul employé. Il donne de fort beaux clichés, d'une finesse et d'une netteté remarquables, et en même temps d'une grande vigueur. Le révélateur alcalin réussit mieux encore avec des glaces préparées au bromure d'argent seul; aussi est-ce généralement lorsque la couche sensible est formée de ce composé d'argent, comme dans le procédé à l'émulsion, qu'on l'applique; et l'on peut hardiment avancer qu'il fallait la découverte de ce mode de développement pour donner à ce dernier procédé toute l'importance qu'il a acquise depuis.

La préparation d'un collodion pour ce procédé, autrement dit un collodion-bromure, paraît, au

premier abord, des plus simples. Il suffit, en effet, de dissoudre dans le collodion un bromure alcalin, puis d'y ajouter assez de nitrate d'argent pour transformer entièrement le bromure alcalin en bromure d'argent. Ce dernier restant en suspension dans le collodion, le tout constitue une émulsion qu'il suffit de verser sur une glace pour y former une couche sensible composée de bromure d'argent. A en juger, au contraire, par la multiplicité des formules publiées et les modifications que leurs auteurs y apportaient, la préparation d'une émulsion au collodion-bromure semble des plus difficiles, et exiger beaucoup de soins. La vérité est que, comme pour tant d'autres découvertes, la période des expériences pour le procédé aux émulsions a été laborieuse. Ce n'est qu'après bien des tentatives qu'on est parvenu à le rendre pratique. Le procédé s'est insensiblement dégagé de beaucoup de complications par l'élimination de substances inutiles, et même le plus souvent nuisibles, et maintenant on en est arrivé à des formules d'une grande simplicité. A une si grande simplicité, même, qu'on est aujourd'hui généralement d'accord pour admettre que le procédé qui réalise une émulsion donnant les résultats les plus constants et les meilleurs, et qui se conserve indéfiniment, est théoriquement celui qui procure une couche collodionnée sensible, exclusivement formée de bromure d'argent pur englobé dans le pyroxyle.

MM. Sayce et Bolton les premiers, en 1865, publièrent une formule du procédé à l'émulsion. Ce procédé fut depuis l'objet de recherches nombreuses, et c'est aux travaux de MM. Carey-Lea, Sutton, Dawson, Stuart Wortley, Warnecke et Chardon que nous sommes redevables des progrès de la photographie dans cette voie. Le procédé à l'émulsion tend de plus en plus à entrer dans la pratique. C'est avec un procédé à l'émulsion que M. Chardon remporta le prix de 500fr offert par la Société française de photographie, en 1877, à l'auteur du meilleur procédé sec ; et c'est encore avec un procédé à l'émulsion que, la même année, M. Warnecke concourut et obtint le prix de 500fr, donné par l'Association belge de photographie.

Dans le principe, les procédés aux émulsions visaient surtout à la suppression du bain d'argent ; mais on s'aperçut bientôt que, si le procédé se bornait uniquement à ce seul changement, l'avantage serait illusoire. Pour que l'emploi des émulsions constituât un progrès réel sur les anciens procédés au collodion sec, il fallait qu'elles permissent de supprimer, en même temps que le bain, les lavages et les préservateurs.

Le *desideratum* d'un procédé sec, disait le programme du concours institué par la Société française de photographie, est la préparation d'une émulsion simple et facile à faire, se conservant pendant un temps aussi long que possible et qui,

versée sur une glace ou tout autre support moins lourd et moins fragile, permettrait d'obtenir, par simple séchage sans lavage, une couche d'une sensibilité et d'une perfection égales à celle du collodion humide.

Ce résultat merveilleux a été atteint aujourd'hui par l'emploi des émulsions *lavées*, proposé par M. Bolton, un des inventeurs du procédé au collodion-bromure.

Cette opération a pour but de débarrasser l'émulsion de tous les sels solubles provenant des réactions chimiques des substances diverses mises en présence lors de sa préparation ; sels inutiles, qui rendent l'émulsion inconstante et parmi lesquels les plus nuisibles sont les sels cristallisables, tels que les nitrates, parce que leur présence dans la couche versée sur une glace y engendre des cristallisations irrégulières dans la trame même de la couche et en détruisent l'homogénéité. Ils ont pour résultat de produire dans le cliché une grande quantité de points transparents.

Pour dissoudre les sels cristallisables que contient presque toujours une émulsion non lavée, on lui fait subir un lavage en procédant comme suit : on verse l'émulsion par petites quantités à la fois dans une grande quantité d'eau, on recueille le précipité sur un linge pour en achever le lavage dans une eau courante, et, après en avoir bien exprimé l'eau, on fait sécher à une douce chaleur

et à l'abri de la lumière. Le résultat de cette opération est ce que l'on appelle l'*émulsion sèche*, qu'il suffit de faire redissoudre dans un mélange d'alcool et d'éther pour pouvoir s'en servir.

Le procédé sec aux émulsions lavées est incontestablement le procédé le plus simple et le plus commode qui existe ; car, l'émulsion une fois préparée, il suffit d'en verser une couche sur une glace, puis de la faire sécher. Il n'est plus besoin, ni de lavage, ni de préservateur. La couche est aussi sensible qu'une couche préparée au collodion humide, et, par la simple application du développement alcalin, on ne manque généralement pas d'obtenir une intensité suffisante. La conservation des plaques sensibles semble devoir être indéfinie, car des glaces préparées depuis dix-huit mois marchent aussi bien que celles préparées de la veille. L'émulsion entièrement préparée s'améliore avec le temps, et, quant à l'émulsion sèche, il ne semble pas qu'elle puisse s'altérer lorsqu'on la tient à l'abri de la lumière et de l'humidité, car elle ne contient que du bromure d'argent, un peu de chlorure d'argent et le coton-poudre.

Pour ce qui est de la préparation de l'émulsion, elle n'offre aucune difficulté, mais il est nécessaire, pour la faire, d'employer plus particulièrement des produits de très bonne qualité.

Passons donc à l'examen des substances qui servent à la préparation d'une émulsion.

Coton-poudre.

On est généralement d'avis que la nature du coton-poudre employé a une influence considérable sur la bonté de l'émulsion. D'aucuns vont même jusqu'à prétendre que le succès ne dépend que de la qualité du pyroxyle employé.

Si le succès est subordonné au choix du coton-poudre et si sans un bon pyroxyle on ne peut rien obtenir, comment celui-ci doit-il être ?

Il est reconnu qu'il faut employer de préférence une pyroxyline préparée avec des acides à une haute température ; un pyroxyle de cette variété, qui, à l'état ordinaire, présente un aspect poudreux, désagrégé, et dégage beaucoup de poussière quand on le divise, semble le plus convenable.

Ce qu'il est nécessaire d'obtenir par le moyen du pyroxyle, ce sont deux avantages importants : la porosité de la couche et l'intensité de l'image par la seule application du développement alcalin, ou au moins un renforcement facile par l'acide pyrogallique et le nitrate d'argent.

Pour apprécier si un coton-poudre a les qualités voulues, on en fait dissoudre une certaine quantité, variable suivant son degré de solubilité, dans un mélange d'alcool et d'éther, on couvre un morceau de verre d'une couche de ce collodion, et on le frotte avec le doigt. Il faut qu'il s'enlève seule-

ment à l'endroit touché ; s'il se plisse sur une certaine étendue et se détache en pellicule, il est impropre à former un bonne émulsion : il est prudent donc de prendre chez plusieurs fabricants des échantillons de leur coton-poudre poudreux et d'en faire un essai complet avant de l'employer.

Le coton-poudre précipité par l'eau bouillante, ainsi que l'a indiqué M. Martin (A.), paraît particulièrement favorable pour ce procédé.

Le colonel Stuart Wortley avait trouvé, lui, que le meilleur coton pour émulsion était celui qui avait été trempé dans une solution de gélatine avant de subir l'action des acides qui doivent le transformer en coton-poudre. Il avait ensuite recommandé un second mode de préparation : la gélatine, au lieu d'être ajoutée au coton, était dissoute dans l'eau qui figure dans la formule du mélange des acides.

M. Warnecke a préparé du coton-poudre avec du chanvre brut qui donnait des épreuves d'une densité extraordinaire. Il suppose que, dans ce cas, le mucilage qui cimente les fibres joue le rôle de la gélatine du colonel Wortley.

Il a également préparé une excellente pyroxyline avec le papier Watman, dont l'encollage, à la gélatine, fait qu'il constitue la matière première toute préparée d'une pyroxyline gélatinée.

Après bien d'autres expériences, M. Warnecke a trouvé que toutes ces complications étaient inu-

tiles ; il se sert maintenant, pour la fabrication de son coton-poudre, simplement du coton ordinaire. Cependant, il donne la préférence au coton d'Amérique à longues fibres.

Enfin, M. Liesegang trouve que le même bon coton-poudre qui réussit avec le procédé humide est tout ce qu'on peut désirer de mieux.

Préparation du coton-poudre. — On sait que c'est l'action de l'acide nitrique sur le coton qui transforme ce dernier en pyroxyline. Cependant, si, pour préparer du coton-poudre, on se contentait de plonger des touffes de coton dans l'acide nitrique, on risquerait fort de ne pas réussir, et voici pourquoi : dans la réaction chimique qui a lieu, de l'eau est mise en liberté, et, par suite, l'acide nitrique ne peut se maintenir au degré de concentration nécessaire ; sa force diminue à mesure que le coton est introduit dans l'acide.

Pour parer à cette diminution dans le degré de concentration de l'acide nitrique, on produit la réaction en présence de l'acide sulfurique, lequel n'est là que pour absorber l'eau dégagée à mesure qu'elle se forme.

En conséquence, pour la préparation du coton-poudre, on fait un mélange d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'eau dans les proportions suivantes, d'après la formule de M. Warnecke :

Acide sulfurique,	D. 1,840.	18
Acide nitrique,	D. 1,420.	6

Eau	2
Coton	1

Température = 60° centigrades.
Durée de l'immersion = 10^{m}.

La densité des acides est un point capital dans la fabrication de la pyroxyline ; malheureusement, on ne peut se les procurer d'une densité constante, et il faut s'assurer de leur densité avant d'en faire usage.

Acide nitrique. — Toutes les formules de la préparation du coton-poudre données par les auteurs indiquent de prendre l'acide nitrique de 1,450 de densité, qu'invariablement ils recommandent d'étendre d'eau. Cela est au moins étrange, car l'acide nitrique de 1,450 de densité est rare, cher et peu stable. N'est-il pas bien plus rationnel de spécifier que l'acide nitrique dont on fera usage sera celui qui a pour densité 1,420? L'acide nitrique pesant 1,42 est l'acide nitrique tétrahydraté, dont la formule est (AzO^5, 4 HO) ou $2HNO^3, 3H^2O$, distillant à 125° centigrades ; c'est de tous les acides hydratés le plus stable ; on le trouve facilement dans le commerce, et il coûte trois fois moins que le premier.

On s'assurera donc par le densimètre de la densité de l'acide nitrique dont on disposera, et, selon qu'il est plus ou moins concentré que celui de la formule, on déterminera la quantité d'eau en moins ou en plus qu'il contient, et l'on modifiera en conséquence les proportions des liquides à mélanger pour préparer le coton-poudre.

A mesure qu'on étend d'eau l'acide nitrique, sa densité décroît, quoique l'eau, en se mélangeant à l'acide, éprouve une condensation. La densité de l'acide nitrique diminue encore avec l'élévation de sa température. Les expérimentateurs seront mis à même de faire usage d'acides nitriques de densités différentes à l'aide de la table suivante, donnant le rapport, pour 100, d'acide nitrique anhydre et d'acide nitrique monohydraté contenus dans les acides hydratés de différentes densités.

DENSITÉS		QUANTITÉ d'acide monohydraté pour cent	QUANTITÉ d'acide anhydre pour cent	DENSITÉS		QUANTITÉ d'acide monohydraté pour cent	QUANTITÉ d'acide anhydre pour cent
à 0°	à 15°			à 0°	à 15°		
1,559	1,530	100,00	85,71	1,455	1,387	72,39	62,65
1,558	1,530	99,84	85,57	1,450	1,382	71,34	61,96
1,557	1,529	99,52	85,30	1,444	1,376	69,96	60,30
1,551	1,523	97,89	83,90	1,439	1,369	69,20	59,39
1,548	1,520	97,00	83,14	1,435	1,365	68,00	58,29
1,544	1,516	96,00	82,28	1,430	1,359	67,00	57,43
1,542	1,516	95,27	81,66	1,425	1,358	66,00	56,57
1,537	1,509	94,00	80,57	1,420	1,353	65,07	55,77
1,533	1,506	93,01	79,72	1,415	1.349	64,00	54,85
1,529	1,503	92,00	78,85	1,413	1,341	63,59	54,50
1,526	1,499	91,00	78,00	1,404	1,334	62,00	53,94
1,522	1,495	90,00	77,15	1,400	1,328	61,09	52,86
1,521	1,494	89,56	76,77	1,393	1,319	59,60	51,41
1,514	1,488	88,00	75,43	1,389	1,315	59,09	51,08

DENSITÉS		QUANTITÉ d'acide monohydraté pour cent	QUANTITÉ d'acide anhydre pour cent	DENSITÉS		QUANTITÉ d'acide monohydraté pour cent	QUANTITÉ d'acide anhydre pour cent
à 0°	à 15°			à 0°	à 15°		
1,513	1,486	87,45	74,95	1,194	1,432	58,88	50,47
1,507	1,482	86,17	73,86	1,187	1,429	58,00	49,69
1,503	1,478	85,00	72,86	1,180	1,423	57,00	48,86
1,499	1,474	84,00	72,00	1,171	1,419	56,10	48,08
1.495	1,470	83,00	71,14	1,153	1,414	54,90	46,94
1,492	1,467	82,00	70,28	1,132	1,410	54,00	46,29
1,488	1,463	80,96	69,39	1,115	1,405	53,89	45,92
1,484	1,460	80.00	68,57	1,099	1.400	52,93	45,40
1,481	1,456	79,00	67,71	1,085	1,395	52,00	44,85
1,476	1,451	77,66	66,56	1,075	1,393	50,99	43,70
1,469	1,445	76,00	65,14	1,050	1,386	49,97	42,73
1,465	1,442	75,10	64,28	1,026	1,381	49,00	42,00
1,462	1,438	74,01	63,34	1,013	1,374	48,00	40,94
1.457	1,435	73,10	62,57	1,000	1,372	46,98	40,44
1,302	1,295	46,64	39,97	1,179	1,368	29,00	24,85
1,301	1,289	45,30	38,57	1,172	1,363	28,00	24,00
1,291	1,274	43,73	37,03	1,166	1,358	27,00	23,14
1,280	1,264	42,00	36,00	1,157	1,353	25,75	22,04
1,274	1,257	40,45	35,14	1,139	1,346	23,00	19,85
1,267	1,251	40,00	34,28	1,120	1,341	20,00	17,54
1,260	1,244	39,00	33,43	1,105	1,339	17,47	14,97
1,253	1,237	37,95	32,53	1,089	1,335	15,00	12,85
1,240	1,225	36,00	30,86	1,077	1,831	13,00	11,54
1,234	1,218	35,00	29,29	1,067	1,323	11,45	9,77
1,226	1,211	33,86	29,02	1,045	1,317	7,22	6,62
1,214	1,198	32,00	27,43	1,022	1,312	4,00	3,42
1,207	1,192	35.00	26,57	1,010	1,304	2,00	1,75
1,200	1,185	30,00	25,71	1,099	1,298	0,00	0,00

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique, dont la densité égale 1,840 à la température de 15° centigrades, ou qui marque 66° à l'aréomètre de Beaumé, est l'acide sulfurique livré au commerce par les grands fabricants. A ce degré de concentration, l'acide sulfurique constitue un corps exempt d'eau, sauf l'eau de constitution. Pour cette raison, c'est le seul à faire entrer dans une formule rationnelle.

Mais, si l'on n'avait pas cet acide, on emploierait celui dont on dispose, en réduisant la quantité d'eau à introduire dans le mélange d'après les indications de la table suivante, qui donne à divers degrés de densité de l'acide sulfurique, la proportion d'acide anhydre (SO^3) et d'acide sulfurique monohydraté (SO^3, HO) que contiennent 100 parties d'acide sulfurique aqueux. Car, quand on ajoute de l'eau à l'acide sulfurique, le mélange que l'on obtient n'a pas pour densité la moyenne de celle de l'eau et de l'acide employé ; il y a toujours condensation, et celle-ci varie sans qu'il soit possible d'établir de règle générale pour déterminer la force d'un acide sulfurique affaibli.

Toutes les fois qu'on pèse l'acide sulfurique, il faut exactement observer l'état du thermomètre, parce que six degrés changent la pesanteur spécifique de l'acide d'environ 0,005.

DENSITÉ	QUANTITÉ d'acide monohydraté pour 100		QUANTITÉ d'acide anhydre pour 100		DEGRÉ Beaumé	POINT d'ébullition
	à 0°	à 15°	à 0°	à 15°		degr. cent
1,857	100	»	81,6	»	66,6	»
1,855	97	»	79,1	»	66,5	»
1,852	95,0	»	77,5	»	66,4	327
1,849	94,0	»	76,7	»	66,3	318
1,846	92,5	»	75,5	»	66,2	297
1,842	91,3	100	74,5	81,6	66,0	284
1,837	90,4	94,5	73,8	77,1	65,8	275
1,830	89,1	91,8	72,7	74,9	65,5	264
1,819	87,4	89,5	71,3	73,0	65	253
1,796	84,6	86,3	69,0	70,4	64	235
1,774	82,4	83,9	67,2	68,5	63	220
1,753	80,4	81,7	65,7	66,7	62	210
1,732	78,6	79,8	64,2	65,1	61	199
1,711	76,9	78,0	62,8	63,6	60	191
1,691	75,2	76,3	61,4	62,3	59	188
1,671	73,6	74,7	60,1	61,0	58	183
1,652	72,1	73,2	58,8	59,7	57	178
1,634	70,5	71,6	57,5	58,4	56	»
1,615	68.9	70,0	56,2	57,1	55	»
1,597	67,4	68,4	55,0	55,8	54	»
1,580	65,9	66,9	53,8	54,6	53	»
1,563	64,4	65,4	52,6	53,4	52	»
1,546	62,9	63,9	51,3	52,2	51	»
1,530	61,4	62,6	50,1	51,1	50	145
1,514	60,0	61,1	49,0	50,0	49	»
1,498	58,5	59,6	47,8	48,7	48	»
1,483	57,1	58,2	46,6	47,5	47	»
1,468	55,7	56,9	45,5	46,4	46	»

DENSITÉ	QUANTITÉ d'acide monohydraté pour 100		QUANTITÉ d'acide anhydre pour 100		DEGRÉ Beaumé	POINT d'ébullition
	à 0°	à 15°	à 0°	à 15°		
						degr. cent
1,453	54,3	55,4	44,3	45,2	45	»
1.438	52,8	54,0	43,1	44,1	44	»
1,424	51,4	52,5	41,9	42,9	43	»
1,410	50,0	51,2	40,8	41,8	42	128
1,397	48,7	49,9	39,7	40,7	41	»
1,383	47,3	48,4	38,6	39,5	40	»
1,370	45,9	46,9	37,5	38,3	39	»
1,357	44,5	45,5	36,3	37,2	38	»
1,345	43,1	44,3	35,2	36,2	37	»
1,332	41,7	43,0	34,1	35,1	36	»
1,320	40,4	41,6	33,0	34,0	35	»
1,296	37,6	38,9	30,7	31,8	33	115
1,226	33,6	34,8	27,4	28,4	30	»
1,209	27,2	28,3	22,2	23,1	25	108
1,166	21,2	22,4	17,3	18,3	20	»
1,116	15,5	16,3	12,7	13,3	15	102
1,075	10,3	10,9	8,4	8,9	10	»
1,036	5,1	5,4	4,2	4,5	5	»

Le tableau qui précède montre que les différences entre les pesanteurs spécifiques des acides hydratés sont trop faibles pour qu'on puisse déterminer bien exactement la quantité d'acide anhydre ou d'acide monohydraté qu'ils contiennent. Il est plus certain d'observer leur point d'ébullition, surtout s'ils sont peu étendus d'eau, ou de chercher

combien il faut d'eau pour étendre ces acides jusqu'à la pesanteur spécifique d'un acide étendu dont on connaît parfaitement la composition.

Eau. — L'eau introduite dans le mélange des acides nitrique et sulfurique a pour effet d'élever la température du mélange. Dans le cas des proportions, des liquides à employer, indiqués dans la formule pour la préparation du coton-poudre, cette température s'élève approximativement au degré nécessaire. Si donc, par suite de moindre degré de concentration des acides, la quantité d'eau à ajouter doit être plus faible, la température du mélange s'élèvera moins. Il sera alors, avant tout, nécessaire de rétablir la température du mélange à un degré d'élévation convenable.

Coton. — Le coton naturel, la matière première du coton-poudre, est une des principales causes de la variabilité du pyroxyle et par suite du collodion. Il faut, avant de procéder à son introduction dans le mélange des acides, lui faire subir une opération préalable, consistant à le faire bouillir dans un alcali (une solution de carbonate de soude, par exemple). Le but de cette opération est de faciliter l'accès des acides à l'intérieur des portions de coton immergées. Une touffe de coton qui a été lavée dans un alcali, au lieu de surnager à la surface de l'eau comme le fait une touffe de coton qui n'a pas subi cette préparation, s'y enfonce au contraire et en gagne rapidement le fond. C'est que l'alcali, en

détruisant le mucilage qui entoure les fibres du coton, a rendu celui-ci perméable aux liquides. Ce même coton, plongé dans le mélange des acides, les absorbe alors facilement et est aussitôt attaqué par eux, tant à l'intérieur qu'à la surface.

On peut alors préparer une grande quantité de coton à la fois, sans avoir à craindre que l'action des acides sur le coton ne soit que superficielle.

Manipulations. — Dans un vase en fer bien émaillé et disposé dans un bain-marie, pour qu'on puisse facilement y maintenir une température uniforme, on introduit d'abord l'eau, puis l'acide nitrique, en dernier lieu l'acide sulfurique.

La température du mélange s'élevant alors généralement à un degré supérieur à celle qui est nécessaire, on le laisse refroidir.

Lorsqu'elle est descendue approximativement au point de marquer 60° au thermomètre centigrade, on introduit le coton dans le mélange des acides par touffes, après les avoir légèrement comprimées pour en chasser l'air. On les y enfonce et on les y retourne avec une spatule ou pilon en verre ou en porcelaine.

A mesure que le coton est introduit dans les acides, la température du mélange s'élève d'environ 2 à 3° en cinq minutes, parce que, pendant la réaction, des éléments d'eau sont libérés, et que cette eau, absorbée par l'acide sulfurique, produit un dégagement de chaleur.

On ne doit pas laisser la température s'élever à plus de 62°, car, à la faveur d'une trop haute température, une partie du coton se dissoudrait dans l'acide sulfurique ; or, la moindre tendance à dissolution ayant pour effet d'élever brusquement la température, tout le coton disparaîtrait rapidement.

Avec certains cotons, il est même impossible de maintenir le mélange à 60°. Avec des cotons de cette nature, on laissera la température s'abaisser jusqu'à 57°.

Les proportions indiquées ci-dessus sont les quantités d'acides à prendre pour une partie de coton ; mais la quantité de coton à introduire dans le mélange des acides est variable avec l'espèce de coton employé. On ne peut la déterminer rigoureusement pour une même espèce de coton que par des expériences préalables. Quand tout le coton plonge bien dans les acides, on l'abandonne à lui-même, en recouvrant le vase d'une lame de verre.

Au bout d'un certain temps, 10^{m} à un quart d'heure, l'action de l'acide nitrique sur le coton est épuisée, et si l'on prolonge l'immersion au delà du temps nécessaire, ce sera au détriment du produit ; donc, après 10 à 15^{m}, on rejette les acides dans lesquels plonge le coton ; on exprime de la masse cotonneuse les acides le mieux possible, en s'aidant du fond d'un flacon solide, et l'on immerge le coton dans un large vase rempli d'eau, où on le

lave parfaitement. Après séchage, le coton-poudre ainsi obtenu peut s'employer de suite.

Pour le conserver, il faudrait le laver plus complètement, pendant une demi-heure, dans un courant d'eau.

Le poids du coton-poudre sec sera 15 0/0 plus grand que le poids du coton qui aura servi à le faire.

La préparation du coton-poudre change, avons-nous dit, avec l'espèce de coton employé à le faire. En voici un exemple : Le papyroxyle est un coton-poudre pour la fabrication duquel on se sert du papier.

Le papier choisi de préférence est le buvard blanc, ou papier à filtrer de Berzélius. Or, la température la plus élevée qu'on puisse prudemment employer dans ce cas, est 38° centigrades. Le mélange des acides se fait en l'absence d'eau, et le temps de l'immersion est au moins de 2 à 3^h.

Le coton-poudre photographique doit brûler sans laisser de résidu, et plutôt lentement que vivement. Il doit être complètement soluble dans un mélange d'alcool et d'éther. L'addition de l'eau aux acides a surtout pour effet de lui donner cette propriété.

Le coton-poudre balistique préparé dans un mélange d'acides très concentrés est très explosible, mais en même temps peu soluble.

Le coton-poudre ne se conserve pas. La variété

propre à la photographie cesse avec le temps d'être soluble et devient explosible. La variété bonne pour l'artillerie éprouve un effet contraire. Quoi qu'il en soit, il est préférable de le conserver à l'air, enveloppé dans un simple papier, que dans un flacon fermant hermétiquement.

Bromures.

Après le coton-poudre, ce sont les bromures employés à la confection de l'émulsion qui influent le plus sur sa bonne qualité.

Les bromures que l'on peut faire entrer dans la préparation des émulsions sont nombreux. Un grand nombre d'expériences et une longue pratique ont établi la supériorité des sels haloïdes de cadmium et d'ammonium, pour les procédés au collodion sensibilisé dans un bain d'argent. L'emploi du premier de ces sels avait tout d'abord obtenu la préférence en photographie, à cause de sa grande solubilité dans le collodion. L'habitude une fois prise, on a, sans avoir fait d'expériences comparatives préalables, enployé les bromures des mêmes bases pour la préparation des émulsions. Or, les bromures que l'on peut faire entrer dans les émulsions sont nombreux, car, tout d'abord, leur grande solubilité dans le collodion n'est plus nécessaire, leur action décomposante sur le collodion n'est plus

à redouter. En somme, on a une plus grande latitude dans le choix des bromures à employer.

M. Warnecke a expérimenté, au point de vue de la préparation d'une bonne émulsion, la plupart des bromures.

Il a d'abord reconnu que la quantité de brome que chacun d'eux contient, déduite par le calcul de leur composition en équivalents chimiques, ne correspond pas juste à celle qui est transformée en bromure d'argent dans les manipulations photographiques ; à raison sans doute de l'impureté des sels que nous fournit le commerce. La différence entre l'équivalent pratique et l'équivalent théorique est même quelquefois très grande.

M. Warnecke a déterminé expérimentalement, pour un grand nombre d'entre eux, la quantité exacte de nitrate d'argent qu'il convient d'employer en photographie pour les saturer.

Il a dressé ainsi le tableau suivant, où, en regard de la base de chaque bromure, on trouve : 1° la quantité de nitrate d'argent nécessaire pour neutraliser 1^{gr} de bromure et 2° la quantiié de bromure nécessaire pour neutraliser 1^{gr} de nitrate d'argent.

Bromure de	Nitrate pour 1 de bromure	Bromure pour 1 de nitrate
	grammes	grammes
Potassium	0,741	1,35
Sodium	0,599	1,67
Ammonium	0,555	1,80
Cadmium (ordinaire, non anhydre)	0,995	1,005
Calcium	0,800	1,250
Barium	0,95	1,052
Strontium	0,985	1,014
Lithium	0,659	1,517
Fer	0,800	1,25
Zinc	0,699	1,43
Uranium	1,149	0,87
Aluminium	(3,24)	
(Brome) brome et alcool à volume égal. *Bromal*	2,114	»
Eau régale [1]	1,15	0,87 [2]
Iode	»	1,17
Cuivre	0,665	1,503
Magnésium	0,865	1,155
Manganèse	0,746	1,340
Méthylol	2,115^{cc}	.....
Naphtaline	8,66^{cc}	.....
Éthyle	?	?
Quinine	2^{gr},5	0,400

Pour quelques-uns de ces bromures, la combinaison du brome avec l'argent du nitrate d'argent se fait trop lentement pour être utilisée. La réaction du bromure d'aluminium et du nitrate d'argent, par exemple, ne se fait jamais complètement.

(1) Faite avec acide chlorhydrique (D = 1,18) 2 parties
et acide nitrique (D = 1,420) 1 —

(2) 0,87 de nitrate d'argent se combine avec 1 d'eau régale.

L'équivalent pratique du bromure d'éthyle n'a même pu être déterminé, parce que ce sel, ajouté à une solution aqueuse de nitrate d'argent, ne donne pas, au bout de six heures, de précipité appréciable. Par le mélange des deux corps dans le collodion, l'émulsion n'était qu'à peine formée après dix jours d'attente, pendant lesquels le flacon était agité de temps en temps. Après le lavage de cette émulsion, on y constata un excès de bromure.

M. Warnecke pense que l'introduction d'un bromure dans le collodion y détermine une action chimique entre ce sel et le coton-poudre. Ce qui le lui fait croire, c'est que le bromure de cuivre, qui est brun, introduit dans le collodion prend une teinte bleue. Du coton-poudre immergé dans une solution de bromure de cuivre conserve la nuance bleue, quelque soigneusement lavée qu'elle soit.

Cette même expérience faite avec le bromure de strontium donne un produit qui brûle en colorant la flamme de la couleur caractéristique de ce métal.

Après l'introduction du bromure de naphtaline dans le collodion, une odeur se dégage du mélange. Quand on introduit le bromure de quinine dans le collodion, il se prend instantanément en masse solide, et ce n'est pas une simple précipitation, ainsi que cela arrive souvent lorsqu'on pratique les émulsions, mais une véritable coagulation du collodion.

Le méthylol et le bromure de méthylol sont parfaitement solubles dans l'eau; or, après un lavage exceptionnellement long et soigné, l'émulsion sèche révèle par son odeur la nature de la substance employée pour sa préparation.

D'autres faits prouvent que la pyroxyline n'est pas indifférente à l'action des corps que l'on met en contact avec elle. MM. Pelouze et Frémy avaient constaté qu'elle est précipitée à l'état de coton par le perchlorure de fer, et tous les photographes savent que le collodion pour négatifs ordinaires devient gélatineux et épais, ou bien fluide, selon la nature des sels halogènes employés pour sa préparation. Or, s'il est hors de doute que, dans bien des cas, une réaction chimique se produit dans le collodion entre ce liquide et certains bromures qu'on y introduit, il est naturel de supposer qu'une réaction analogue s'opère toujours, quoique ne se manifestant pas par un phénomène visible.

Nous venons de voir que les effets de ces réactions chimiques sont des plus variés, et M. Warnecke croit, et il est en effet présumable, que les sels organiques formés par les bases métalliques des sels haloïdes introduits dans le collodion et qui réagissent sur la pyroxyline qu'il contient, s'ils ne sont pas entraînés par l'eau du lavage auquel on soumet le collodion, ont une action énergique sur ses propriétés photographiques, spécialement sur sa sensibilité et son intensité.

Un fait acquis, c'est que les différents bromures qui peuvent être employés pour faire une émulsion donnent des résultats différents selon la base métallique dont le bromure est formé.

Il est, par suite, plus avantageux d'employer tel bromure plutôt que tel autre selon le but que l'on veut atteindre.

D'abord, une différence considérable se manifeste dans l'apparence des émulsions. Celles obtenues avec les bromures de potassium, de fer, de baryum et au méthylol, sont les plus épaisses ; tandis que celles que donnent l'uranium, le lithium et le brome le sont le moins.

Les bromures qui donnent d'excellentes émulsions se placent dans l'ordre suivant, d'après leurs qualités.

Sensibilité. — Bromure de baryum, de zinc, de manganèse, de calcium, de cadmium, de sodium, de fer, de lithium, de magnésium, de strontium, d'ammonium, de potassium, de méthylol, de cuivre, d'éthyle de naphtaline, le brome, le bromure d'uranium.

Intensité. — Brome, bromure de zinc, d'uranium, de cuivre, de lithium, d'ammonium, de cadmium, de baryum, de magnésium, de sodium, de strontium, de potassium, de fer, de manganèse, de méthylol, de calcium.

Tendance au voile. — Bromure de cadmium, de fer, de sodium, d'ammonium, de zinc, de baryum,

de manganèse, de calcium, de strontium, de lithium, le brome, le bromure de cuivre.

L'émulsion au bromure de zinc surpasse toutes les autres sous tous les rapports. Celles au baryum, au manganèse et au calcium peuvent cependant soutenir avec l'émulsion au bromure de zinc la comparaison. Les émulsions aux bromures de potassium, de strontium et de lithium possèdent aussi des qualités très remarquables : avec la certitude de ne pas avoir de voile, elles donnent des images brillantes et vigoureuses ; ce qui compense amplement leur moindre sensibilité.

Le bromure de cadmium est de tous les bromures celui qui donne le plus facilement des voiles, et qui se détruit le plus facilement par une réduction spontanée. Les bromures de potassium, de calcium, de strontium, de baryum, de zinc, de lithium, de cuivre et de manganèse supportent pendant un temps très long l'action d'un développateur alcalin concentré. Cette aptitude de certains bromures à donner une émulsion supportant pendant un temps pour ainsi dire illimité l'action du développement alcalin, sans la moindre tendance au voile, constitue une supériorité réelle, car cela permet la venue des moindres détails dans les ombres de l'image en même temps que l'intensité nécessaire. Les autres bromures ne supportent pas un développement prolongé ; passé un certain degré d'intensité, l'image commence par décliner. Cette action

rétrograde, constatée par M. Carey-Lea, s'observe surtout lorsqu'on fait usage des sels de cadmium.

L'émulsion au brome est peu sensible, mais elle possède des qualités remarquables. La clarté dans les ombres, jointe à la grande intensité qu'elle donne, la rendent éminemment propre à la reproduction des gravures. Le bromure d'argent fourni par le brome donne une couche transparente et convient bien pour épreuves positives par réflexion.

Le développement d'une plaque préparée avec une émulsion au bromure de cuivre est extrêmement lent, mais elle le supporte indéfiniment en conservant la pureté et la transparence. Pour la reproduction des objets placés dans des endroits obscurs, dans des caves par exemple, ce bromure est celui qui convient le mieux. L'addition du cuivre à un autre bromure plus sensible (celui de calcium, par exemple) pourrait donner d'excellents résultats.

M. Warnecke a également expérimenté les divers bromures au point de vue de la reproduction des couleurs. Dans ce but, il reproduisit, avec différentes émulsions, des bandes de papier, bleu foncé, bleu pâle, vert foncé, vert pâle, jaune, orange, rouge et violet, disposées parallèlement et sur lesquelles le nom de la couleur était écrit en noir. Sur ces bandes, d'autres plus étroites étaient collées en travers, afin que chaque couleur pût être observée

en contact avec toutes les autres et que l'on pût ainsi facilement comparer les résultats sur le négatif.

Les différences de sensibilité et d'intensité des diverses émulsions rendaient difficile une exacte classification; toutefois, les résultats furent assez satisfaisants, et voici l'ordre de sensibilité des divers bromures pour les couleurs les moins actiniques :

Sodium, zinc, cadmium, potassium, ammonium, lithium, méthylol, éthyle, baryum, calcium, magnésium, brome, cuivre, strontium, uranium, fer, manganèse.

Le bromure de sodium convient donc le mieux pour la reproduction des couleurs non actiniques, pour la reproduction des tableaux par exemple. Ce bromure est du reste très soluble dans l'alcool et l'éther. Le bromure de zinc vient après, et comme il procure en outre l'intensité et la sensibilité, c'est le bromure qui doit être généralement préféré. L'émulsion qu'il donne est opaque, ce qui empêche l'effet du miroitage de la plaque.

Nitrate d'argent.

Pour transformer le bromure dissous dans le collodion en bromure d'argent dans le but d'en faire une émulsion, on pourrait employer un sel

d'argent quelconque. Celui que l'on emploie de préférence est le nitrate de ce métal. Il doit pour cela être acide ; s'il ne l'était pas, on le rendrait tel en introduisant dans sa dissolution 1 à 2 gouttes d'acide nitrique.

Éther et alcool.

L'éther et l'alcool employés pour la préparation des émulsions ne présentent rien de particulier ; ce sont les éthers et les alcools dont on se sert habituellement en photographie.

FORMULES

Formule d'une émulsion avec le bromure de zinc.

Éther sulfurique, p. sp. 0,715. . . .	300 à 400^{cc}
Alcool, p. sp. 0,815.	300 à 400^{cc}
Coton-poudre	12^{gr}
Nitrate d'argent.	21^{gr}
Bromure de zinc	12^{gr}
Eau régale	3 à 4^{cc}

Formule de la préparation d'une émulsion au brome (pour la reproduction des gravures, cartes et plans)

Éther.	300 à 400^{cc}
Alcool	300 à 400^{cc}
Coton-poudre	12^{gr}
Nitrate d'argent.	12^{gr}
Bromal (volumes égaux d'alcool et de brome)	21^{gr}

Pas d'eau régale : l'acide qui se dégage pendant la réaction du brome sur le nitrate d'argent en tient lieu.

Les quantités de bromure et de nitrate qui doivent entrer dans le collodion pour le transformer en émulsion n'ont besoin d'être fixées qu'approximativement; un peu plus ou un peu moins de l'un et de l'autre de ces corps ne change en rien le résultat; mais la quantité relative qu'il faut employer de l'un d'eux par rapport à l'autre a une grande importance et elle doit être déterminée avec la plus rigoureuse exactitude.

Pour déterminer la quantité d'un bromure relativement à celle du nitrate d'argent à introduire dans l'émulsion, on a recours aux nombres, en regard de la liste des bases, ci-dessus mentionnés.

Si c'est par exemple le bromure de zinc que l'on choisit pour être introduit dans le collodion, on prend le nombre 0,699 et l'on raisonne comme suit :

Puisque pour la conversion exacte de 1^{gr} de nitrate d'argent en bromure d'argent il faut employer $0^{gr},699$ de bromure de zinc, pour transformer complètement 21^{gr} de nitrate d'argent en bromure d'argent il faudra 21 fois $0^{gr},699$ de bromure. Mais, avec cette quantité de bromure de zinc, tout le nitrate d'argent serait saturé; or, il faut qu'il reste toujours dans l'émulsion un excès de nitrate d'argent, et cet excès, pour être le plus convenable, d'après M. Warnecke, doit être pris dans le rapport de 17 : 14. Ce n'est donc pas 21 fois $0^{gr},699$ de bromure de zinc qu'il faut prendre, mais

$$21 \text{ fois } \frac{14}{17} \times 0{,}699 = 12^{gr},088.$$

Avec le brome, pour chaque gramme de nitrate d'argent introduit dans le collodion, on doit employer :

$$\frac{14}{17} \times 2^{gr},114 = 1{,}741 \text{ de bromal.}$$

Si l'on prenait, comme ci-dessus, 21^{gr} de nitrate d'argent, la proportion de bromure d'argent formée dans le collodion serait un peu trop forte. Pour avoir une émulsion plus fluide, on n'introduit que 12^{gr} de nitrate d'argent dans le collodion, et la proportion correspondante de bromal sera $12 \times 1{,}741 = 20{,}89$, soit 21^{gr}.

Par des calculs analogues, on déterminerait, pour les autres bromures, les quantités relatives des diverses substances qui doivent concourir à la formation d'uns émulsion.

En formulant ces prescriptions, il faut, tout en s'attachant à rester dans les rapports voulus, chercher à les traduire en nombres faciles à retenir.

Préparation de l'émulsion.

Dans un flacon propre, de contenance appropriée, on introduit les 12^{gr} de coton-poudre par touffes peu volumineuses et l'on y verse successivement l'alcool et l'éther. On agite le mélange pour obtenir la dissolution complète du coton-poudre.

D'autre part, on introduit dans une fiole ou petit ballon les 12^{gr} de nitrate d'argent pour les faire dissoudre dans un mélange de parties égales d'eau distillée et d'alcool. On n'emploiera que le moins de dissolvant possible, et, pour faciliter la dissolution, on fera légèrement chauffer le mélange. Lorsque la dissolution est effectuée, on ajoute 5 à 6 gouttes d'acide nitrique pur et l'on agite fortement la fiole.

On verse cette dissolution de nitrate d'argent goutte à goutte dans le flacon contenant le collodion en remuant celui-ci constamment. De temps en temps et après l'addition d'une nouvelle quantité de nitrate d'argent, on s'arrête pour secouer fortement le flacon.

Il pourra arriver que le nitrate se précipite au fond du flacon ; cela n'aura pas de conséquence fâcheuse, parce que, par l'agitation, on saura toujours ramener le mélange à la consistance crémeuse.

On l'abandonne à lui-même, et il est avantageux de le laisser reposer un ou deux jours ; mais on peut l'employer immédiatement et procéder à l'opération suivante si l'on est pressé.

L'opération qui doit suivre est la formation du bromure d'argent dans le collodion par l'introduction dans le flacon d'un bromure quelconque.

Nous savons comment on détermine la quantité en poids de bromure à employer. Pour le bromure de zinc, c'est 12^{gr}.

Pour introduire ce bromure dans le collodion, il faut préalablement le faire dissoudre dans un peu d'alcool. Comme ce sel est extrêmement déliquescent et que le meilleur moyen de le conserver est précisément de le faire dissoudre dans de l'alcool, il est facile de l'avoir toujours, pour s'en servir, dans l'état voulu. C'est ordinairement dans environ son poids d'alcool qu'on le fait dissoudre. On introduit 120^{gr} de bromure de zinc pur, par exemple, dans 120^{cc} d'alcool, et l'on observe la différence de volume qui en résulte : en divisant le volume du mélange en dix parties, on saura qu'il faut prendre une de ces parties pour avoir 12^{gr} de bromure.

Le sel que fournit le commerce est souvent impur; il est accompagné d'une certaine quantité d'oxyde de zinc. Cet oxyde, étant insoluble dans l'alcool, peut être enlevé de la dissolution par filtration ou décantation; mais le degré de concentration du bromure, bien que dissous dans son poids d'alcool, est alors incertain. Lorsque l'on a ainsi une solution alcoolique de bromure de zinc dont on ignore le dosage, voici comment on procède pour le connaître : on introduit de la solution de bromure de zinc dont on veut connaître le dosage dans une burette, divisée en centimètres et en millimètres, jusqu'au zéro de l'échelle. D'autre part, dans un tube d'essai, on fait dissoudre à chaud, dans un peu d'eau, juste 1^{gr} de nitrate d'argent, et, pendant que cette solution est encore chaude, on

y fait tomber goutte à goutte, du contenu de la burette, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La quantité de solution versée étant celle qui sature 1^{gr} de nitrate d'argent, elle contiendra, d'après le tableau que nous avons donné, 0^{gr},699 de bromure de zinc, et la graduation de la burette donnera le volume de la solution qui correspond à cette quantité de bromure de zinc. Cette détermination n'a besoin d'être faite qu'une fois pour toutes, si l'on a soin de conserver la solution de bromure de zinc dans un flacon bien bouché.

Le bromure de zinc préalablement dissous dans un peu d'alcool est ajouté au collodion de la même manière que l'a déjà été le nitrate d'argent; l'opération doit seulement, dans ce cas-ci, se faire à l'abri de la lumière.

Après un jour de repos, on ajoute au mélange l'eau régale, également goutte à goutte et en secouant fortement le flacon après chaque addition.

Eau régale. — Après la réaction du nitrate d'argent sur le bromure, lors de la préparation d'une émulsion, ces deux corps s'y seront neutralisés, ou bien l'un ou l'autre s'y trouvera en excès. Comme on n'est jamais certain de produire la neutralisation, il faut toujours que ce soit le nitrate d'argent qui soit en excès, parce que le bromure de zinc, ou tout autre en excès dans l'émulsion, lui ôterait sa sensibilité. Le nitrate d'argent, au contraire, la lui conserve; mais, quand cet excès est trop

grand, il a l'inconvénient d'engendrer, avec la plupart des bromures, des épreuves voilées. Le nitrate d'argent, étant souvent dans une émulsion en trop forte proportion, doit y être neutralisé; et pour cela il est nécessaire d'ajouter à une émulsion au collodion-bromure un acide, et de préférence un acide minéral énergique, pour qu'elle travaille bien et avec régularité.

Cette prescription semble, au premier abord, extraordinaire; mais, si l'on réfléchit que, dans le procédé humide, on est presque toujours en présence de milieux acides, et que, dans ce dernier procédé, un collodion bromuré supporte beaucoup mieux la présence des acides sans enlever au procédé rien de sa sensibilité, on en conclura qu'alors qu'on exclut complètement l'iodure d'argent du collodion, on peut encore augmenter le degré d'acidité. Donc, pour obtenir des clichés nets et remplis de détails, il faut, avec le collodion-bromure, prendre des milieux largement acides.

La proportion d'acide convenable oscille entre trois à six gouttes par 100^{cc} d'émulsion. Le moment où l'on doit opérer cette acidulation ne paraît pas avoir de l'importance. Elle se fait en même temps qu'on introduit le chlorure dans l'émulsion.

L'influence exercée par l'acidification se fait encore sentir d'une autre manière : l'excès d'argent, qu'il eût été impossible de dissoudre dans l'émulsion sans voir immédiatement se manifester la tendance

aux voiles, cet excès peut maintenant être ajouté sans inconvénient. Toutefois, l'emploi de l'acide, à ce point de vue, n'offre d'avantage que lorsqu'on opère le développement sans le secours du bromure de potassium.

L'introduction d'une petite quantité de chlorure dans l'émulsion est justifiée par l'expérience, et elle n'a pas moins d'importance que l'introduction du bromure dans les anciens procédés. Bien que dans les procédés ordinaires on puisse obtenir de bonnes épreuves avec l'iodure seul, on ajoute toujours du bromure au collodion, parce qu'il rend les résultats à la fois plus faciles et plus sûrs. De même, pour les émulsions; quoiqu'on puisse réussir avec une émulsion au bromure seul, l'addition d'un peu de chlorure permet de faire avec certitude des clichés brillants, vigoureux, se développant avec facilité jusqu'au degré d'intensité voulu et supportant facilement un développement d'une certaine durée.

L'addition d'une quantité, même très petite, de chlorure d'argent dans une émulsion annule si bien toutes les tendances à la formation de voiles, qu'il devient souvent inutile de faire usage de bromure de potassium pendant le développement, alors même que l'émulsion renferme un excès de nitrate d'argent.

La présence de cet excès a pour résultat d'augmenter la sensibilité, mais il rend le développement

très méticuleux, et c'est pour cela que, dans ce cas, il faut user largement du bromure. Toutes ces mauvaises tendances disparaissent par l'addition du chlorure, et l'image se développe aussi vigoureusement et aussi proprement qu'on peut le désirer. La proportion de chlorure nécessaire est, du reste, remarquablement faible : 1/5 de gramme pour 100^{cc} d'émulsion suffit largement dans la plupart des cas. Dans quelques circonstances, il convient de la doubler ; dans d'autres, il faut la diminuer. Mais c'est une chose véritablement surprenante que l'influence exercée sur le caractère d'un cliché par la présence d'une aussi petite quantité de chlorure.

C'est dans ce but qu'on introduit dans l'émulsion un peu d'eau régale ($2ClH + 1AzO^5$) ; 3 à 4^{cc}.

Un autre acide pourrait être employé ; mais l'acide sulfurique a une action contractile sur le collodion, et rend la couche imperméable et trop transparente. L'acide nitrique a une action contraire ; il désagrège le collodion, et procure une couche poudreuse. L'acide chlorhydrique vaudrait mieux, en ce qu'il produit du chlorure d'argent dans l'émulsion, ce qui a pour résultat d'accroître l'intensité, mais son action sur l'émulsion serait trop rapide : elle provoquerait la précipitation de l'émulsion.

L'emploi de l'eau régale est meilleur. A l'utilité d'introduire du chlorure d'argent dans l'émulsion, il joint l'avantage de le produire lentement, ainsi

que cela est nécessaire pour la réussite de l'émulsion.

La grande utilité de l'introduction de l'eau régale dans l'émulsion est de prévenir la formation des voiles ; et cependant, avec les bromures d'uranium, de calcium, de strontium et de lithium, l'eau régale est inutile.

L'eau régale versée dans le collodion y forme une masse gélatineuse difficile à réduire, mais qu'on parvient cependant à faire disparaître par l'agitation de l'émulsion. Elle est agitée de temps en temps pendant deux jours, puis on la laisse en repos.

Iodures dans l'émulsion. — Si la présence du bromure d'argent est avantageuse dans une émulsion argentique au collodion-bromure, l'introduction d'un iodure y exerce, par contre, une influence des plus détestables, et c'est, par conséquent, une précaution indispensable à prendre de n'employer, en dissolution dans le collodion, que des bromures d'une pureté parfaite. En effet, beaucoup de bromures sont souillés d'iodures ; et si, dans la plupart des opérations photographiques, cette sorte d'impureté est à peu près sans conséquence, il n'en est plus de même avec le collodion-bromure. Lorsque l'iodure alcalin a été transformé en iodure d'argent, celui-ci tend, par l'agitation au sein du liquide, à s'agglomérer en gros grumeaux, et à entraîner au fond du vase une grande proportion de bromure plus finement divisé. Ainsi, il arrive souvent qu'une

émulsion renfermant de l'iodure d'argent laisse déposer en quelques heures, au fond du flacon qui la renferme, un abondant précipité floconneux, tandis que la liqueur qui surnage ce dépôt reste à peu près transparente. Il est à peu près inutile de dire qu'une telle émulsion est tout à fait sans valeur.

Importance du mode de préparation. — Toutes choses égales d'ailleurs, la plus ou moins grande sensibilité d'une émulsion dépend de la plus ou moins grande division du sel d'argent. Or, le degré de finesse du bromure d'argent d'une couche d'émulsion peut varier dans de larges limites suivant la façon dont a été préparée l'émulsion argentique, ainsi que le montrerait l'examen microscopique des couches sensibles. Il ne peut y avoir de doute que c'est là une des causes qui déterminent la différence bien connue de sensibilité qui existe entre les couches sensibles préparées avec des émulsions. Cela ne doit pas étonner, puisque les réactions chimiques sont d'autant plus rapides que les surfaces qui sont soumises à ces actions sont plus considérables.

Il est donc important que le mélange des bromures et du nitrate dans le collodion se fasse par petites quantités à la fois, et M. Warnecke, pour arriver à ce résultat, avait imaginé de partager le collodion en deux partie égales qu'il versait dans deux flacons différents, où il introduisait d'abord

séparément le bromure et le nitrate ; puis un bouchon commun traversé par un tube en verre réunissait les deux flacons. En secouant fortement les flacons ainsi accouplés, il faisait passer le contenu de l'un dans l'autre, et le mélange se faisait par quantités aussi petites qu'il le voulait, puisque celles-ci étaient proportionnelles au diamètre et à la longueur du tube.

De la préparation qui précède, il résulte que, sur 17 parties de nitrate d'argent introduites dans le collodion pour former une émulsion,

14 sont converties en bromure d'argent,
1 en chlorure par l'eau régale,
2 restent pour faire face aux réactions organiques et fournir l'excès nécessaire.

L'émulsion ainsi formée a l'aspect et la consistance de la crème : blanchâtre à la lumière réfléchie, elle est orangée à la lumière transmise. Cette couleur orangée est un caractère de réussite, parce qu'elle indique que le bromure d'argent s'y trouve à un haut degré de division.

Sous l'influence du nitrate d'argent en excès, l'émulsion change de propriété de jour en jour. Ces changements varient avec la température et la qualité du coton-poudre employé.

Généralement, au bout de trois à cinq jours, on la lave.

Le moment où l'émulsion doit être lavée pour être bonne est un point qui a sur le résultat une

grande importance, et, cependant, rien ne peut faire préjuger quand ce moment est arrivé. Une émulsion qui serait bonne si elle était lavée le troisième jour, par exemple, peut ne plus rien valoir étant lavée le quatrième, et de nouveau redevenir bonne lavée le cinquième jour.

Lavée dans un bon moment, les plaques que fournit l'émulsion sont beaucoup plus sensibles et donnent des clichés intenses. Le développement peut être prolongé sans aucune crainte de voile, et l'émulsion est aussi plus épaisse.

Nous pensons qu'on peut, dans une certaine mesure, prévoir l'effet des réactions qui vont se produire. Par la nature et la proportion des matières introduites dans l'émulsion, celle-ci ne peut se trouver, soit immédiatement, soit un certain temps après sa préparation, que dans l'une de ces trois conditions : elle renfermera ou un très léger excès de nitrate d'argent, ou un très léger excès d'eau régale, ou bien aucun excès, soit de l'un, soit de l'autre, et ces deux corps se seront exactement neutralisés.

Pour constater dans lequel de ces états se trouve l'émulsion, on la soumet à l'essai suivant : on verse quelques centimètres cubes de l'émulsion dans une petite quantité d'eau distillée en agitant le mélange comme pour la laver. Le liquide, séparé ensuite par filtration du précipité, est divisé en deux parties. Quelques gouttes de nitrate d'argent versées dans

la première partie y détermineraient un léger précipité s'il y avait excès d'eau régale dans l'émulsion. Quelques gouttes de bromure de potassium dénoteront dans l'autre partie s'il y a excès de nitrate d'argent. Si aucun des réactifs ne trouble la limpidité des liquides, l'émulsion se trouvera dans l'état du troisième cas.

Lorsque l'émulsion renfermera un léger excès de nitrate d'argent libre, elle sera plus sensible, les images auront plus de details dans les ombres et le développement se fera plus rapidement ; mais les plaques auront une tendance à se voiler. Lorsqu'elle renfermera un excès d'eau régale, les images viendront plus lentement et avec plus d'opposition dans ses différentes parties ; elles resteront exemptes de voiles.

On est plus certain de réussir en suivant tous les jours les changements qui s'opèrent dans l'émulsion par des essais sur une petite portion, qu'on achève de préparer comme nous allons le dire. Quand on a reconnu, par la valeur de l'image obtenue dans la chambre noire, que l'effet voulu est arrivé, on procède au lavage du tout de la manière suivante :

Lavage.

On verse l'émulsion, par petites quantités à la fois, dans une grande quantité d'eau de pluie ou de ri-

vière (10 à 15 fois le volume de l'émulsion à laver), en agitant constamment l'eau avec une baguette en verre. On recueille dans un linge le précipité et l'on achève le lavage dans une eau courante, en comprimant le précipité pour le briser. On en exprime enfin bien l'eau pour la faire sécher ensuite à une douce chaleur, en l'étendant sur du papier buvard blanc et fort (buvard sécheur). Le lavage est parfait si une goutte d'eau distillée ayant passé sur l'émulsion ne donne pas de résidu après son évaporation sur une lame de platine.

Le résultat de l'opération est ce que l'on appelle l'*émulsion sèche*. Elle ne contient que du bromure d'argent, des traces de chlorure d'argent et du pyroxyle.

On peut faciliter le lavage de l'émulsion au moyen d'un appareil ainsi disposé :

L'émulsion est contenue dans un flacon laveur dont le tube droit est finement étiré à la lampe.

Quand le flacon est maintenu renversé à l'aide d'un support, l'émulsion s'écoule par la petite ouverture du tube droit, en très petit filet, dans une grande capsule, remplie d'eau, placée au-dessous. En agitant, sans interruption, l'eau de la capsule avec une baguette en verre pendant l'écoulement de l'émulsion, on lave celle-ci parfaitement et sans difficulté.

Si l'on était pressé, on activerait le séchage par

un lavage subséquent de l'émulsion dans de l'alcool à 40°.

Réémulsion ou émulsion définitive. — L'émulsion sèche, pour pouvoir servir, doit être dissoute dans un mélange d'éther et d'alcool.

Les proportions dans lesquelles doit se faire cette dissolution varient avec la nature de l'émulsion sèche.

Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'introduire dans un flacon assez grand l'émulsion sèche, et d'y ajouter successivement des quantités égales d'éther et d'alcool, en secouant fortement le flacon après chaque addition, jusqu'à ce que l'émulsion ait acquis la consistance convenable. De temps en temps, on en verse un peu sur une glace pour apprécier, après qu'elle a fait prise, le degré d'épaisseur de la couche. On regardera celle-ci en l'interposant entre les yeux et la lumière, et on la jugera bonne lorsque, conservant encore un certain degré d'opacité, elle commencera à devenir translucide.

Au point de vue de sa qualité, on en jugera avantageusement si, à la lumière transmise, elle a une teinte rouge orangée, et si, regardée par réflexion, la surface de la couche est brillante et d'une nuance bleuâtre.

Enfin, on la décante après un long repos ou bien on la filtre sur du lin ou du chanvre, préalablement imbibé d'alcool (le coton ne peut être employé : il engendre des taches).

La liqueur laiteuse ainsi préparée constitue l'*émulsion lavée ;* elle se conserve indéfiniment à l'abri de la lumière blanche ; elle s'améliore même avec le temps.

Une émulsion qui paraît physiquement bonne peut être défectueuse sous deux rapports : manquer de sensibilité ou bien donner des voiles.

Dans le premier cas, on essaie de la modifier en y introduisant du nitrate d'argent ; et, dans le second cas, on mêle à l'émulsion un peu de brome ou d'iode, ou l'on y ajoute une goutte d'acide.

On sait que le bromure d'argent se solarise avec difficulté ; c'est là une de ses moindres qualités ; ce qu'il était plus intéressant de constater, c'était le ralentissement graduel de l'action lumineuse sur le bromure d'argent.

Comme ce ralentissement n'arrête cependant pas l'action lumineuse, elle permet d'obtenir sur le collodion-bromure, lorsque le procédé est bien conduit, des contrastes qu'aucun autre procédé ne peut donner.

Emploi de l'émulsion.

Elle se verse simplement sur une glace comme du collodion ordinaire. On laisse sécher la couche spontanément et, mieux, à une douce chaleur. La couche étant sèche, on vernit les bords de la glace sur une étendue d'un demi-centimètre. Il est tou-

jours utile de prendre cette précaution. On pourrait border les côtés de la glace avant d'y étendre le collodion, en se servant d'une solution de caoutchouc dans la benzine.

Exposition.

La durée de l'exposition dans la chambre noire des plaques aux émulsions est la même à peu près que le temps requis pour l'exposition d'une bonne plaque préparée au collodion humide. Au reste, un grand avantage du procédé, c'est de permettre, par suite du mode de développement employé, un écart considérable dans la durée de cette pose.

Développement.

Par l'emploi de la méthode habituelle du développement des plaques sèches, au moyen de l'acide pyrogallique, les plaques préparées au collodion-bromure se refusent, passé un certain point d'intensité, insuffisant d'ailleurs, à se développer : on ne peut aller au delà sans les voiler.

Le mode de développement qu'il faut employer avec ce procédé est le développement *alcalin*, ainsi nommé parce qu'il consiste dans l'emploi d'une solution développatrice formée d'acide pyrogallique, rendue alcaline.

L'alcali que l'on choisit est le carbonate d'ammo-

niaque, l'action de cet agent étant plus énergique que celle des autres alcalis fixes.

L'influence du carbonate d'ammoniaque sur le développement d'une glace sèche préparée par les anciens procédés est très grande. Ainsi, une glace dont la pose aurait été insuffisante pourrait séjourner plusieurs minutes dans une solution d'acide pyrogallique froide sans qu'il se manifeste aucune action ; mais si au bain développateur on ajoute d'une solution de carbonate d'ammoniaque dans la proportion seulement de 0^{gr}, 025 0/0 de solution d'acide pyrogallique, immédiatement l'image apparaît. Cette même glace, si on la laisse assez longtemps dans le bain, se développe dans tous ses détails et acquiert une intensité telle, que, regardée par transparence, elle paraît suffisamment vigoureuse pour pouvoir être employée au tirage. Mais si, à ce moment, on la plonge dans le bain fixateur, lorsqu'on l'en retire fixée, on est tout étonné de voir que, quoique très riche en détails, elle est très faible et ne pourrait servir dans cet état. On procure à cette image la vigueur nécessaire au moyen d'un nouveau développement à l'aide du nitrate d'argent selon la méthode ordinaire. C'est de cette manière que les premiers opérateurs qui l'employèrent comprenaient le développement alcalin. Ayant vu le genre d'accident que nous venons de signaler se reproduire avec régularité dans les mêmes circonstances, ils en étaient venus

à l'ériger en système et à considérer le renforçage à l'argent comme un complément indispensable.

Dans les commencements donc de l'emploi du mode de développement alcalin, on n'usait qu'avec beaucoup de réserve de la solution alcaline. Les praticiens n'osaient presque pas s'en servir. Lorsque l'image ne venait pas assez vite, croyant la faire venir plus tôt, ils augmentaient la dose d'acide pyrogallique et voilaient l'image. Insensiblement, cependant, à mesure qu'ils acquirent de l'habileté, ils devinrent plus hardis ; ils augmentèrent la proportion des réactifs et se convainquirent qu'avec l'état de concentration des liqueurs, on pouvait obtenir des images résistant à l'action des fixateurs.

On put user de moins de circonspection dès qu'on songea à introduire dans le bain développateur du bromure de potassium pour combattre la tendance que pourrait avoir l'image à se voiler. Malheureusement, l'emploi du bromure, dans les conditions où l'on s'en servait, nécessitait une pose plus longue.

Ce fut le Colonel Wortley qui, par l'audacieuse modification qu'il apporta à la formule du développement alcalin, fit faire à cette question le pas le plus grand dans la voie du progrès. Cette modification, qui consiste dans l'emploi d'un grand excès d'alcali dans le révélateur, a pour effet d'abréger considérablement l'exposition à la cham-

bre noire et de rendre les plaques sèches aussi rapides et aussi parfaites que les plaques humides, sans nécessiter l'emploi de l'argent pour produire l'intensité.

Les remarquables résultats que le Colonel Wortley obtint par cette innovation assurèrent le succès définitif du nouveau mode de développement, lorsqu'on l'applique aux plaques préparées avec des émulsions.

Au premier abord, la nouvelle formule est étonnante. Le Colonel Wortley employait une solution de carbonate d'ammoniaque à 17 0/0, additionnée d'une faible trace d'acide pyrogallique (60 gouttes d'une solution alcoolique à 6 0/0 ajoutée à 100^{cc} de solution ammoniacale), d'où il résultait que la quantité d'ammoniaque dans le révélateur était 120 fois celle de l'acide pyrogallique.

On s'est servi depuis, avec plus d'avantage encore, du carbonate d'ammoniaque à saturation, solution double en force de celle du Colonel Wortley.

Développement alcalin.

Nous avons déjà dit qu'une particularité de ce mode de développement, c'était que les différences entre une longue et une courte exposition pouvaient être corrigées par le développement. Cette

influence si grande sur les résultats dépend nécessairement de la manière de le conduire. Voici à cet égard les indications essentielles à observer :

On prépare les solutions suivantes :

A	Carbonate d'ammoniaque Eau	à saturation.
B	Bromure de potassium. . . . . . Eau	1gr 10cc
P	Acide pyrogallique. . . . . . . Eau	1gr 10cc

La qualité du carbonate d'ammoniaque exerce une grande influence sur le succès de ce mode de développement. Comme l'alcali que livre le commerce sous le nom de carbonate d'ammoniaque est souvent de mauvaise qualité, quelques opérateurs ont préconisé l'usage de l'ammoniaque ; mais, l'ammoniaque présentant le grave inconvénient de dissoudre le bromure d'argent, nous donnons la préférence au sesqui-carbonate d'ammoniaque, qui est une combinaison du bicarbonate et du monocarbonate d'ammoniaque, ou plutôt le résultat de l'addition intermoléculaire de ces deux sels.

Il cristallise en prismes droits contenant deux molécules d'eau. On le trouve dans le commerce sous le nom de carbonate d'ammoniaque ; lorsqu'il est fraîchement et bien préparé, il se présente sous forme de morceaux solides, très durs, blancs, translucides et dégageant une forte odeur ammo-

niacale. Il a une réaction et une saveur alcalines. Par son exposition à l'air, il se transforme en carbonate acide. Il est, par suite, plus facile de le conserver en gros morceaux qu'en petits.

Le sesqui-carbonate d'ammoniaque est très soluble dans l'eau ; il se dissout dans un peu moins de 3 parties d'eau à 15°.

Il est bon de faire dissoudre celui que l'on achète dans de l'eau chaude et de conserver la solution saturée dans un flacon bien bouché, parce que le carbanote commercial se convertit rapidement en bicarbonate lorsqu'il est exposé à l'air; or, le bicarbonate est un agent inactif dans le révélateur.

Lorsque, pour le dissoudre, on fait usage d'eau chaude, un précipité de bicarbonate se forme par le refroidissement en raison de sa moindre solu bilité, et la solution contient du monocarbonate, sel qui ne peut exister qu'à l'état de solution dans l'eau. La solution saturée doit toujours fortement sentir l'ammoniaque.

Dans l'application, le développement alcalin peut changer avec la nature de l'émulsion, mais l'opérateur jouit d'une certaine latitude pour en modifier la marche. Ce qu'il doit surtout observer, c'est la durée de la pose et les circonstances qui semblent lui être favorables ou défavorables, afin de tenir compte, en développant les plaques, des erreurs d'appréciation.

Voici les bases sur lesquelles on doit se régler : Pour une grandeur de plaque, dite plaque entière ou normale, de 18 × 24 centimètres de dimensions, on prendra :

SOLUTIONS	EXPOSITION LONGUE	EXPOSITION COURTE	EXPOSITION TRÈS LONGUE positifs dans le châssis-presse	INSTANTANÉITÉS
A	10 à 50 gouttes	Quantité suffisante	1 goutte	Quantité suffisante
B	10 gouttes	10 gouttes	10 gouttes	1 goutte
P	10 à 50 gouttes	10 à 15 gouttes	1 goutte	10 à 15 gouttes
Eau	Quantité suffisante		Quantité suffisante	

Manière d'opérer. — On procède au développement de la manière suivante : on humecte la couche avec un peu d'alcool pour la ramollir, puis on la lave sous un jet d'eau, jusqu'à disparition complète de toute apparence graisseuse, et, enfin, on verse sur la couche le mélange indiqué ci-dessus.

Il est préférable, pour éviter les taches sous forme d'ondes, que peuvent occasionner les temps d'arrêt

quand on n'a pas une habitude suffisante du procédé, surtout avec les poses longues et les solutions développatrices concentrées, de n'employer d'abord qu'un mélange des solutions A et B seules et d'y ajouter ensuite la solution P.

Dans le cas d'une bonne exposition, deux à trois minutes de séjour sur la couche d'un bain de développement, formé d'après les indications ci-dessus, suffisent.

Si les grandes lumières de l'image commencent à se montrer après 30 à 40^s, ce sera un indice d'une exposition convenable.

Si l'épreuve n'est pas entièrement développée après 10 à 15^m, c'est une preuve que la plaque n'a pas été assez exposée.

Si le développement marchait avec trop de lenteur, on ajouterait au bain de développement un peu plus de solution ammoniacale.

Si tout d'abord l'image apparaissait rapidement, ce serait le signe d'une trop longue exposition. Dans ce cas, on immergerait immédiatement la plaque dans une cuvette pleine d'eau , ou bien on la mettrait sous un robinet pour la laver parfaitement, et l'on ferait ensuite usage d'un nouveau développateur, contenant une double ou une triple quantité de bromure et la moitié de la solution d'acide pyrogallique.

Une plus grande proportion de bromure donne des glaces très brillantes, mais moins harmonieuses

que si l'on en avait employé une proportion plus faible.

Avec de judicieux ménagements, un bon négatif peut être obtenu, alors même que les conditions dans lesquelles la plaque a été exposée sont mauvaises.

En général, il vaut mieux ne pas chercher à précipiter les choses et se servir de doses modérées de carbonate et d'acide pyrogallique.

Il importe de toujours se rappeler que le bromure soluble est un modérateur du développement, tandis que l'acide pyrogallique alcalin en est l'agent actif. Le rapport entre ces deux agents doit être tel, que l'argent métallique destiné à former l'image ait le temps de se libérer.

Si l'émulsion est bonne et assez opaque pour donner une épaisseur suffisante à l'image, celle-ci viendra bien au développement et n'aura pas besoin d'être renforcée; et c'est là un point important, car un cliché qui n'aura pas subi cette dernière opération sera toujours beaucoup plus harmonieux et donnera une épreuve positive plus complète.

Enfin, s'il arrivait qu'on ne parvînt pas à obtenir une intensité suffisante par ce moyen, on pourrait toujours avoir recours au mode de renforçage ordinaire à l'aide de l'acide pyrogallique et du nitrate d'argent. On laverait alors la couche pour la

débarrasser complètement des précédentes solutions et en particulier du carbonate alcalin, puis on procéderait à un nouveau développement en se servant des deux solutions suivantes.

A	Acide pyrogallique	1^{gr}
	Acide citrique.	2^{gr}
	Eau.	500^{cc}
B	Nitrate d'argent.	1^{gr}
	Acide acétique.	6^{gtes}
	Eau.	100^{cc}

On prend dans un verre la quantité de la solution A nécessaire pour couvrir facilement la glace et on la fait passer plusieurs fois sur la plaque. Quand on croit l'alcali du précédent développement neutralisé, on ajoute dans le verre quelques gouttes de la solution B, et, après l'avoir mélangée à la solution A, on continue le développement jusqu'à renforçage suffisant de l'image.

Fixage.

Pour le fixage, on se sert, indifféremment, soit d'une solution de cyanure de potassium, soit d'une solution d'hyposulfite de soude. Nous préférons le fixage au cyanure de potassium, surtout si, après cette opération, le cliché doit encore être renforcé. Lorsqu'on emploie l'hyposulfite de soude, comme le bromure d'argent y est plus soluble que l'iodure, on peut prendre une solution très faible, par

exemple une partie de sel pour 30 d'eau.

Nous terminerons cette description par l'exposé de la théorie du développement alcalin.

Théorie du développement alcalin.

On admet généralement aujourd'hui que l'image latente d'une plaque qui a été exposée dans la chambre noire est formée de sous-iodure ou de sous-bromure d'argent, selon que la couche sensible se trouvait contenir l'iodure ou le bromure de ce métal.

L'action des révélateurs sur l'image latente doit, par conséquent, avoir pour objet la réduction de ces sous-sels à l'état métallique, puisque les analyses qui ont été faites de la substance qui compose l'image définitive montrent qu'elle est formée d'argent métallique.

Jusqu'ici, on ne connaît pas d'agent chimique pouvant ramener à l'état métallique le sous-iodure formé par l'action de la lumière dans la couche sensible sans attaquer l'iodure non-modifié de cette couche; mais on a trouvé que le sous-bromure d'argent produit sous l'action de la lumière pouvait être réduit, alors que le bromure restait inaltéré.

De là un nouveau procédé de préparation de plaques sèches où l'emploi du bromure domine et un nouveau mode de les développer qui n'a rien de commun avec les anciens et qui fournira une image

dans l'épaisseur de la couche et non plus à sa surface.

Ce mode de développement est celui dit *alcalin*, parce qu'un alcali est ajouté au révélateur dont on se sert généralement pour les plaques sèches, l'acide pyrogallique.

L'ammoniaque est déjà un révélateur, et son action peut s'expliquer ainsi :

$$\underbrace{Ag^3Br}_{\text{Sous-bromure d'argent}} + \underbrace{AzH^4O}_{\text{Ammoniaque}} = \underbrace{Ag^3O}_{\text{Sous-oxyde d'argent}} + \underbrace{AzH^4Br}_{\text{Bromure d'ammonium}}$$

Quand l'acide pyrogallique est ajouté à l'ammoniaque, le sous-oxyde d'argent est réduit à l'état métallique de la facon suivante :

$$\underbrace{Ag^3O}_{\text{Sous-oxyde d'argent}} + \underbrace{(C^6H^3O^3)}_{\text{Acide pyrogallique}} = \underbrace{3Ag}_{\text{Argent}} + \underbrace{(C^6H^3O^3)O}_{\text{Acide pyrogallique oxydé}}$$

Ainsi, il est manifeste que, dans le développement alcalin, il y a deux actions successives : le sous-bromure est d'abord réduit à l'état de sous-oxyde, lequel ensuite est ramené à l'état métallique.

L'acide pyrogallique seul est aussi un révélateur, ou au moins il semble l'être. Si cela était prouvé, il faudrait admettre la formation d'une combinaison d'oxyde de brome et d'acide pyrogallique.

$$\underbrace{Ag^3Br}_{\text{Sous-bromure d'argent}} + \underbrace{(C^6H^3O^3)}_{\text{Acide pyrogallique}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène}} = \underbrace{3Ag}_{\text{Argent}} + \underbrace{(C^6H^3O^3)BrO}_{\text{Pyrogallate de brome}}$$

L'action de l'ammoniaque sans addition d'acide pyrogallique voilerait l'épreuve sans continuer le développement.

L'acide pyrogallique seul produirait à peine une action révélatrice, même après un contact prolongé. Dans le développement alcalin, il faut donc que la proportion d'acide pyrogallique soit en rapport avec la dose d'ammoniaque, et il ne faut pas perdre de vue que l'acide pyrogallique doit être employé dès le commencement du développement. L'action simultanée des deux substances a une très grande influence sur la densité du négatif.

Dans les commencements de l'emploi de ce mode de développement, on usait avec beaucoup de réserve de la solution ammoniacale. Les praticiens n'osaient presque pas l'employer. On voit, d'après la théorie, dans quelle erreur ils versaient.

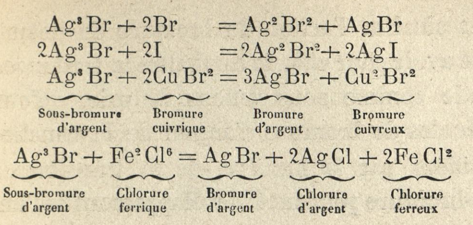
D'un autre côté, par l'emploi de solutions alcalines faibles, l'image ne venant pas assez vite, ils croyaient, en augmentant la dose d'acide pyrogallique, arriver à leur but, ce qui constituait une nouvelle erreur.

Il n'a fallu rien moins que les remarquables résultats obtenus par le Colonel Wortley, avec des solutions alcalines concentrées, pour faire adopter dans la pratique cette méthode, qui est le véritable mode de développement alcalin. Relativement à la solution ammoniacale, la dose d'acide pyrogallique est alors très faible.

Il résulte encore de la théorie qui précède, qu'avec ce mode de développement la présence d'un iodure dans le collodion est au moins inutile, le sous-bromure réduit concourant seul à la formation de l'image.

Il s'ensuit encore que le développement alcalin peut toujours être continué par le mode de développement à l'acide pyrogallique ordinaire en ajoutant du nitrate d'argent libre au révélateur. Les molécules d'argent mises en liberté par le corps avide d'oxygène servant de révélateur, sont alors attirées par l'argent de l'image; et celle-ci, renforcée, se forme sur la couche, et non dans son épaisseur.

Dans la pratique du procédé, le danger de produire des émulsions lavées qui donnent des images voilées est très grand. Ce voile semble dépendre de modifications chimiques du bromure analogues à celles qui donnent naissance à l'image même. Or, l'image photographique latente provient de la réduction du bromure d'argent Ag Br en sous-bromure Ag^3 Br. Il y aurait donc dans la couche après son exposition dans la chambre noire, des atomes de bromure argenteux Ag^3 Br étrangers à ceux qui concourent à la formation de l'image latente. Celle-ci est détruite lorsqu'on fait agir sur elle le brome, l'iode, les bromures et chlorures cuivriques et ferriques, ainsi que les équations chimiques suivantes en donnent l'explication :



$$Ag^{3}Br + 2Br = Ag^{2}Br^{2} + AgBr$$
$$2Ag^{3}Br + 2I = 2Ag^{2}Br^{2} + 2AgI$$
$$Ag^{3}Br + 2CuBr^{2} = 3AgBr + Cu^{2}Br^{2}$$

Sous-bromure d'argent — Bromure cuivrique — Bromure d'argent — Bromure cuivreux

$$Ag^{3}Br + Fe^{2}Cl^{6} = AgBr + 2AgCl + 2FeCl^{2}$$

Sous-bromure d'argent — Chlorure ferrique — Bromure d'argent — Chlorure d'argent — Chlorure ferreux

Par conséquent, en introduisant une petite quantité de l'un de ces corps dans l'émulsion, on prévient la formation des voiles, puisque l'on y neutralise le sous-bromure d'argent qui pourrait s'y trouver en liberté, et qui les occasionne.

Ces faits ont été constatés par le Capitaine Abney, qui a aussi observé que les acides azotique et sulfurique y produisent le même effet; mais leur action s'explique plus difficilement. Probablement que le sous-bromure d'argent est absorbé par eux complètement. Au reste, le sous-bromure d'argent doit à la longue se transformer en bromure d'argent tout seul. C'est ce qui explique qu'avec le temps, sur une plaque préparée au collodion-bromure, l'action de la lumière s'efface, et qu'une plaque, qui a été exposée une première fois dans la chambre noire, peut être, bien longtemps après, il est vrai, exposée de nouveau, et donner une image sans que la première réapparaisse. C'est ce qui explique encore qu'une émulsion lavée, qui donnait des voiles, cesse avec le temps d'en donner.

Il semble, d'après cela, que, dans le développe-

ment alcalin, l'action du bromure de potassium doive avoir pour effet de combattre la tendance, très grande comme nous venons de voir, qu'ont les molécules de bromure d'argent de la couche non modifiées par la lumière, de se transformer en sous-bromure pendant le développement de l'image.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

Paris. — Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.